

AQUEOUS SUSPENSION OF ORGANIC FLUORESCENT SUBSTANCE

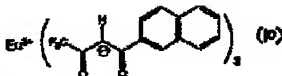
Publication number: JP2002080838
 Publication date: 2002-03-22
 Inventor: KAWA MANABU
 Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
 Classification:
 - international: C09K11/06; C09K11/06; (IPC1-7): C09K11/06
 - European:
 Application number: JP20000271857 20000907
 Priority number(s): JP20000271857 20000907

Report a data error here

Abstract of JP2002080838

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous suspension useful as the coating material and the reagent in fluorometric analysis which has suspension-stabilized fine particles of an organic lanthanoid complex having excellent fluorescence power.

SOLUTION: The aqueous suspension has a suspensionstabilized organic lanthanoid complex which contains an aromatic dendron as the ligand and further a cation of terbium or europium and, e.g. an aqueous suspension of the organic lanthanoid complex of formula 10 can be illustrated. Further, a method for preparing the aqueous suspension comprises mechanically crushing an organic lanthanoid complex having been dispersed in an aqueous medium in the presence of a surfactant to effect suspension stabilization.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Particulars of KOKAI (Laid-Open) Specification

Patent KOKAI (Laid-Open) No. 2002-80838

Laid-Open Date: March 22, 2002

Request for Examination*1: Not yet

Patent Application No. 2000-271857

Application Date: September 7, 2000

Convention Priority(ies): None

Inventors*2: Manabu KAWA

Applicant*2: MITSUBUSHI CHEM CORP

Title of the Invention: AQUEOUS SUSPENSION OF ORGANIC
FLUORESCENT SUBSTANCE

(Notes

*1: at laid-open date

*2: Names of individual and corporation have been
phonetically translated)

English Language Translations of Selected Parts

[Claim 1]

An aqueous suspension comprising a suspension-stabilized
organic lanthanoid complex.

[Claim 2]

The aqueous suspension according claim 1, wherein the
organic lanthanoid complex comprises an aromatic dendron as
a ligand.

[Claim 3]

The aqueous suspension according claim 1 or 2, wherein
the organic lanthanoid complex comprises a cation that is Terbium
or Europium.

[Claim 4]

A method of producing the aqueous suspension according
any one of claims 1-3, comprising subjecting the organic
lanthanoid complex dispersed in an aqueous solvent to dynamic
crashing in the presence of a surfactant.

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80838

(P2002-80838A)

(43) 公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(51) Int.CL⁷
C 0 9 K 11/06

識別記号

F I
C 0 9 K 11/06

キーワード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-271857(P2000-271857)

(22) 出願日 平成12年9月7日(2000.9.7)

(71) 出願人 000005068

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 加和 孝

神奈川県横浜市中区青葉区鶴田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103097

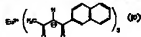
弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 有機蛍光体の水性懸濁液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 優れた蛍光能を有する有機ランタノイド錯体の微粒子が懸濁安定化された、蛍光塗料や蛍光分析試薬として有用な水性懸濁液を提供する。

【解決手段】 有機ランタノイド錯体が懸濁安定化された水性懸濁液であって、有機ランタノイド錯体が芳香族デンドロンを配位子として含有し、またテルビウム又はユウロピウムの陽イオンを含有する、例えば式10のものである水性懸濁液。さらに界面活性剤の存在下、水性溶液中に分散した有機ランタノイド錯体を力学的破砕により懸濁安定化せしめる水性懸濁液の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ランタノイド錯体が懸濁安定化された水性懸濁液。

【請求項2】 有機ランタノイド錯体が芳香族デンドロンを配位子として含有するものである請求項1に記載の水性懸濁液。

【請求項3】 有機ランタノイド錯体がテルビウム又はユーロピウムの陽イオンを含有するものである請求項1又は2に記載の水性懸濁液。

【請求項4】 界面活性剤の存在下、水性溶液中に分散した有機ランタノイド錯体を力学的破壊により懸濁安定化せしめることを特徴とする請求項1〜3に記載の水性懸濁液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、長期保存安定性に優れた蛍光性水性懸濁液に関する。本発明の水性懸濁液は、長期保存による蛍光体の沈殿が実質的に発生しない特徴を有する。また蛍光体として使用する有機ランタノイド錯体の優れた輝度と色純度を保持し、対環境安全性に優れた水性溶液（例えば水や含水エタノール等）を媒体としているため、蛍光染料や蛍光分析試薬として有用である。

【0002】

【従来の技術】ランタノイド陽イオンは、特有の「電子遷移に基づく波長幅の狭い蛍光やミリ秒に及ぶ長い蛍光寿命に特徴のある発光物質である。発光帯波長幅が狭いことは、実用的には色純度の良い発光材料であることを意味する。こうした特徴により蛍光性ランタノイド錯体は、例えば蛍光免疫分析や細胞マーカー等の生物学的分析における発光試薬として利用されている。

【0003】ランタノイド陽イオンが芳香環を有する有機配位子により増感され高い蛍光能を獲得することは、例えばJ. Yuan; Analytical Science February 1996, 12巻, 31頁（1996）等で良く知られている。また、特にポリベンジルエーテルデンドロンを配位子とするランタノイド3価陽イオン錯体において、該デンドロンがTb³⁺やEu³⁺等を非常に強く増感してその蛍光能を大きく向上させることが、「アンテナ効果」としてM. Kawa; Chem. Mater., 10巻, 286頁（1998）に報告されている。

【0004】かかる特徴ある発光能を微粒子状物体に持たせた発光性微粒子は、一般に、応用上非常に幅広い興味を持たれるので、有機ランタノイド錯体についても、その蛍光能を利用すべく様々な組成物が提案されている。例えばY. Okamoto; Macromolecules, 14巻, 17頁（1981）に報告のある合成樹脂マトリクス中に共重合又は分散する方法、T. Jin; J. Alloys Compd., 252

巻, 59頁（1997）に報告のあるガラスマトリクス中に分散する方法、あるいは蛍光免疫分析試薬として実用化されている高分子ラテックスへの固定（例えば、特公平1-59546号公報、特開昭61-128168号公報、特開平3-188374号公報、あるいはドイツ国公開報第2628158号等を参照）等が挙げられる。しかし、いずれの技術もマトリクス物質により有機ランタノイド錯体が原理的に希釈されるため、その蛍光能を最大限に発揮させるものとは言えない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた蛍光輝度と色純度、及び静置により沈殿を実質的に生じない長期保存安定性に優れた蛍光性水性懸濁液とその製造方法の提供にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の現状に鑑み、組成物とすることなく蛍光性有機ランタノイド錯体自体を極めて安定に溶液に懸濁させる方法について鋭意系統的な検討を行った結果、界面活性剤の存在する水中で有機ランタノイド錯体を衝撃力により力学的に破壊することにより、該錯体自体が極めて安定に懸濁しかつ蛍光能を保持した水性懸濁液を得ることを見出して本発明に到達した。

【0007】即ち、本発明の要旨は、（1）有機ランタノイド錯体が懸濁安定化された水性懸濁液、及び、（2）界面活性剤の存在下、水性溶液中に分散した有機ランタノイド錯体を力学的破壊により懸濁安定化せしめることを特徴とする前記の水性懸濁液の製造方法、の2点に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明につきさらに詳細に説明する。

<有機ランタノイド錯体>本発明に用いられる有機ランタノイド錯体とは、ランタノイド陽イオンと有機配位子とを構成成分とする錯体である。そして、該配位子の増感作用（配位子を励起する光のエネルギーによりランタノイド陽イオンが発光する現象）を示す錯体であることが望ましい。また、後述する力学的破壊により得られる該錯体自体が光学的透明性を有する破壊微粒子となることで発光能上望ましいので、該錯体は励起や発光の波長領域での光学的透明性を有するものであることが特に望ましい。但し、光学的透明性が不十分な有機ランタノイド錯体においても、少なくとも該破壊微粒子表面での発光が期待されるので、本発明の目的をある程度達成可能であることは言うまでもない。

【0009】ここで言うランタノイド陽イオンとしては、Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Yb³⁺等が挙げ

られ、中でも、 Pr^{III} 、 Nd^{III} 、 Sm^{III} 、 Eu^{III} 、 Tb^{III} 、 Dy^{III} 、 Ho^{III} 、 Er^{III} 、 Tm^{III} 、 Yb^{III} 等の3価陽イオンは、可視～近赤外領域、長い寿命、狭い波長域等の特徴を持つ蛍光を発することから好適であり、中でも Sm^{III} 、 Eu^{III} 、 Tb^{III} 、 Dy^{III} 、および Tm^{III} が更に好適であり、 Eu^{III} および Tb^{III} が蛍光強度の点で最も好適である。

【0010】一方、ここで言う有機配位子とは炭素原子を含有する配位子であり、その化学構造には特に制限はないが、増感作用の点でカルボキシレート基又はβ-ジケトネート基を配位構造として有するものが好適である。これらの配位子とランタノイド陽イオンとの組み合わせに特に制限はないが、本発明において蛍光特性の点から好適な組み合わせは、 Tb^{III} と Eu^{III} に対するカルボキシレート基を有する配位子、および Eu^{III} に対するβ-ジケトネート基を有する配位子が挙げられる。その他の有機配位子あるいは有機配位構造としては、水酸基、ケトン基、エーテル基等の酸素含有官能基、青酸イオン(CN⁻)、ニトリル基、ビリジン環、トリアジン環、アミノ基等の窒素含有官能基、メルカプト基(又はチオール基: -SH)、チオエーテル環、チオシアン酸イオン(SCN⁻)、チオシリアル酸残基等の硫黄含有官能基等が例示される。

【0011】本発明に用いられる有機ランタノイド錯体は、無機配位子(例えば塩化物イオンやヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロオスフェートイオン等の強酸の陰イオン等)を含有していても構わないが、無機配位子は該錯体の蛍光能を低下させる場合がある。

【0012】<好適なカルボキシレート型錯体>本発明に好適なカルボキシレート基を有する配位子により構成される蛍光性の有機ランタノイド錯体として、フォーカルポイントにカルボキシレート基を有しかつ繰り返し単位に芳香環を有する dendron を配位子とするものが例示できる。

【0013】本発明における dendron (Dendron) とは、近年盛んになってきている dendrimer (Dendrimer: 樹枝状規則分岐を有する高分子構造の総称)の研究において、かかる構造単位を持つ分子構築部品という意味で広く用いられる術語と同意であり、例えば、G. R. Newkomeら著の成書「Dendritic Molecules, Concepts-Synthesis-Perspectives」(VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim, Germany; 1996, ISBN: 3-527-29325-6)にて用いられている。そして、該分岐構造の開始点(dendronを模式的に扇型と見なした場合の扇の要に相当)をフォーカルポイントと称し、分岐の次数を「世代(Generati-

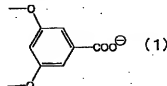
on)」と称する(図1を参照)。本発明における dendron の分岐点における分岐の本数には制限はないが、通常2本(図1の場合)又は3本であり、好ましくは2本である。なお、本発明においては、分岐点が1つの構造(即ち第1世代)も dendron と見なす。

【0014】本発明に有機配位子として用いられる dendron は、その化学構造の繰り返し単位に芳香環を有することが好ましい。これは、該 dendron が紫外光あるいは可視光を吸収することにより前記の「アンテナ効果」を発揮せしめるためである。ここで芳香環とは、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の炭化水素芳香環、ビリジン環、キノリン環等の含窒素芳香環等を意味する。本発明に好適な dendron の構造例として、具体的に、ポリベンジルーエーテル等の芳香族ポリエーテル、ポリヒドロキシ安息香酸等の芳香族ポリエーテル、芳香族又は半芳香族ポリアミド、芳香族ポリカーボネート(PC)、芳香族ポリエーテルカーボネート、芳香族ポリケテン、芳香族ポリエーテルケテン(PEK)、芳香族ポリエーテルエーテルケテン(PEEK)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)等の芳香族ポリスルフィド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド等の炭素以外の元素を高分子主鎖に含む芳香族系高分子構造、ポリフェニレン、ポリフェニレンエチレン、ポリフェニレンエチレン等の炭素-炭素結合で主鎖が構成されている芳香族系共役高分子構造等が挙げられ、このうちポリベンジルーエーテル等の芳香族ポリエーテル、ポリヒドロキシ安息香酸等の芳香族ポリエーテル等が好ましく、中でもポリベンジルーエーテル等の芳香族ポリエーテルがより好ましく、3, 5-ジオキシベンジルー基を繰り返し単位とする構造(C. J. Hawkerら; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1010-1013頁(1990)を参照)が最適である。なお、錯体の蛍光特性を大きく損なわない限りにおいて、これらの複数種の構造が1つの dendron 中に共存していても差し支えない。

【0015】また、dendron がそのフォーカルポイントに下記式(1)で表される3, 5-ジオキシベンジルーエーテル構造を有する場合、蛍光特性の点で Tb^{III} および Eu^{III} に対して好適であり、下記式(2)で表される3, 4-ジオキシベンジルーエーテル構造を有する場合に、 Tb^{III} に対して特に好適である。

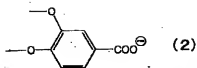
【0016】

【化1】



【0017】

【化2】



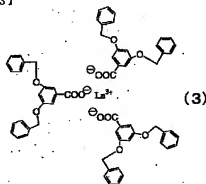
【0018】かかるデンドロンの世代に特に制限はないが、通常1～6、合成の容易性から好ましくは1～4

(発光効果の点で好ましくは2～4)、合成容易性と発光効果のバランスから最も好ましくは1～3とする。本発明に好適なカルボキシレート錯体の具体的な構造例としては、下記構造式(3)～(8)の構造式により表されるポリベンジルエーテルデンドロンを配位子とするランタノイド錯体が挙げられる(下記式(3)～(5)中、 Ln^{3+} は Tb^{3+} または Eu^{3+} を表す)。中でも下記構造式(4)または(7)で表される第2世代ポリベンジルエーテルデンドロンカルボキシレート配位子とする錯体は、合成容易性と輝度のバランス点で非常に好ましく、下記構造式(3)または(6)で表される第1世代*

* 代ポリベンジルエーテルデンドロンカルボキシレート配位子とする錯体は、錯体の単位重量当たりの輝度の点で実用的に非常に有用である。

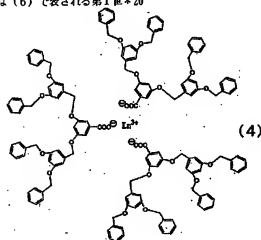
【0019】

【化3】



【0020】

【化4】

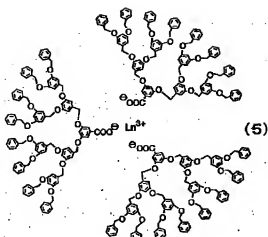


【0021】

【化5】

(5)

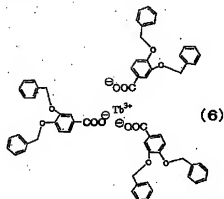
7



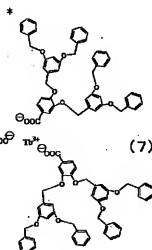
[0022]
【化6】

* [0023]
【化7】

20



30

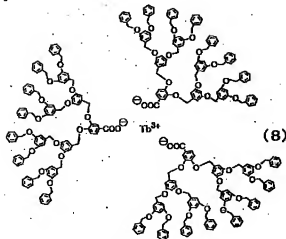


[0024]

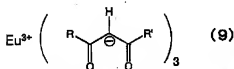
【化8】

9

(6)

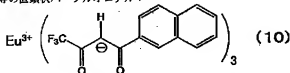


【化9】



【0027】但し、一般式(9)において、Rは炭素数6以下のアルキル基または炭素数6以下のフッ化アルキル基を、R'は芳香族基をそれぞれ表す。好適なRとしては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ヘキシル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基等の分岐を有するアルキル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘptaフルオロプロピル基、ノナフルオロプロピル基等の直鎖パーフルオロアルキル基、ヘptaフルオロイソプロピル基、ノナフルオロイソプロピル基等の分岐を有するパーフルオロアルキル基等が挙げられ、より好適なのはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘptaフルオロプロピル基、ノナフルオロプロピル基等の直鎖パーフルオロアルキル基等である。

【化10】



【0029】＜水性懸濁液＞本発明の水性懸濁液は、前記の有機ランタノイド錯体が水性溶媒中に懸濁安定化したものである。ここで言う水性溶媒とは、水、あるいは水を含んだ均一混合溶媒を意味するが、水が最も好まし

い。水と混合して水性溶媒を与える物質には、水への溶解性を有し有機ランタノイド錯体への好ましくない化学反応を起こさない不活性なものである限りにおいて制限はないが、例えば、メタノール、エタノール、n-プロ

パノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の低級アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等の低級グリコール類、グリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール等の多価アルコール類、アセトンやメチルエチルケトン等の低級ケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（通称THF）、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の脂肪族エーテル類、酢酸メチルや酢酸エチル等の低級脂肪酸のエステル類、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド（通称DMF）、*N*-メチルピロリドン（通称NMP）等の非プロトン性アミド系溶媒、ジメチルスルホキシド（通称DMSO）やジブチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これらの有機物質は複数を混合して用いても構わず、また水との混合比に制限はないが、水性溶媒中の水の含有量を通常5~100重量%、好ましくは10~100重量%、更に好ましくは20~100重量%、最も好ましくは30~100重量%とする。

【0030】本発明において「懸濁」した状態とは、前記の水性溶媒中で、微粒子（固相）が水性溶媒相（液相）に存在する分子の物理化学的作用（例えば、分子の熱運動、溶媒効果、ミセル形成能等）により、重力による沈降性粗大粒子を生成しない状態を意味する。従って、目視あるいは顕微鏡的に微粒子の存在が確認されていても、静置により該微粒子が重力により沈降して沈殿を生じない分散状態がここで言う懸濁した状態に他ならない。

【0031】本発明における「懸濁安定化」とは、重力による沈殿を、23℃付近の室温静置条件において十分に攪拌された状態から48時間以内に生成しないことを意味する。後述するような界面活性剤により懸濁安定化された本発明の水性懸濁液は、化学的に過濃な保存条件（例えば60℃以上等の極端な高温、直射日光等の光線暴露、酸やアルカリの混入、等）を避ければ、実質的に沈殿を生成しないものであり、該静置条件において沈殿を生じない時間は、具体的に、好ましくは168時間（7日）以上、より好ましくは740時間（約1ヶ月）以上、更に好ましくは4400時間（約半年）以上、最も好ましくは8000時間（約1年）以上である。該静置条件において48時間以内に沈殿を生じる懸濁液は、実用上保存安定性に優れたものとは言えない。

【0032】本発明の水性懸濁液において、前記の有機ランタノイド錯体は微粒子として懸濁安定化されるが、その数平均粒径は、通常8~1000nm、好ましくは15~700nm、更に好ましくは30~400nm、最も好ましくは50~200nmとする。かかる粒径は、例えばコールターカウンター等の汎用の微粒子粒径

測定装置、光散乱法、顕微鏡（光学顕微鏡や電子顕微鏡）等により測定される。

【0033】本発明の水性懸濁液における前記の有機ランタノイド錯体の含有量は、該錯体の分子量にも大きく依存するが、ランタノイド元素の濃度としては通常0.001~100ミリモル/L、水性懸濁液の発光能と懸濁安定性とのバランスから好ましくは0.005~50ミリモル/L、更に好ましくは0.01~20ミリモル/L、最も好ましくは好ましくは0.05~5ミリモル/L程度とする。また、有機ランタノイド錯体の重量割合は、通常0.0001~10重量%、水性懸濁液の発光能と懸濁安定性とのバランスから好ましくは0.001~7重量%、より好ましくは0.005~5重量%、更に好ましくは0.01~3重量%、最も好ましくは0.05~2重量%とする。かかる有機ランタノイド錯体の含有量は、水性懸濁液からの水性溶媒の蒸留残渣の重量分析、該残渣の元素分析、水性懸濁液を加熱燃焼した場合の灰分分析、水性懸濁液のNMRスペクトル、水性懸濁液の赤外吸収スペクトル等の各種定性・定量分析又はそれらの組み合わせにより測定可能である。

【0034】本発明の目的達成を著しく損なわない限りにおいて本発明の水性懸濁液には、任意の添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、あるいは光安定剤等の安定剤類、ガラス繊維、ガラスビーズ、マイカ、タルク、カオリン、粘土鉱物、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛、金属繊維、金属粉等のフィラー類、着色剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、基板との接着性を改善する接着剤等の添加剤類、ゴムやエラストマー等の耐衝撃性付与剤、熱可塑性樹脂等、必要に応じて任意の添加物を混合することも可能である。以下、主な添加剤について説明を加える。

【0035】本発明の水性懸濁液には、粘度調整や保湿度向上等の目的で、適当な水溶性高分子を添加しても構わない。かかる水溶性高分子としては、ポリエチレノキシド、ポリプロピレノキシド、エチレノキシド-プロピレノキシド共重合体、グリセリンをベースにしたポリオキシエチレノキシド-プロピレノキシド（即ち、エチレノキシドとプロピレノキシドのブロック共重合体とグリセリンの3つの水酸基がエーテル結合したものの、または該共重合体がランダム共重合体であるもの）、ビニルアセタール樹脂（ポリビニルアルコールにホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等の低級アルデヒドを反応させて製造され、ポリ酢酸ビニルとポリビニルアセタールとポリビニルアルコールがランダムに配列する組成を有する）等が例示され、これらは複数種混合して用いても良い。かかる水溶性高分子の添加量は、本発明の水性懸濁液中、通常0.1~15重量%程度とする。

【0036】本発明の水性懸濁液に添加される着色剤として、顔料、染料のどちらでも使用可能である。顔料と

しては公知の有機顔料あるいは無機顔料を単独又は混合して使用することができる、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ・チオインジゴ系、ペリノン・ペリレン系、イソインドレノン系、アミメチレンアゾ系などの有機顔料や、カーボンブラック、マイカ、チタン白、パール顔料、酸化鉄・アルミニウム粉・真鍮等金属顔料などの無機顔料を用いることができる。これらの顔料は通常、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、及びそれらの金属塩・アンモニウム塩・アミン塩など、あるいはこれらを他の公知の樹脂などに練り込んで加工顔料としておくと、水性溶液中に混合する際に容易に分散するので便利である。また、既に分散剤中に顔料を練り込んである市販の加工顔料を用いてもよい。これらの顔料は色合いを勘案しながら単独又は混合して使用でき、本発明の印刷用インク中、通常1〜30重量%程度添加する。染料として、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩型モノアゾ系、アントラキノン系、フタロシアニン系、トリアルキルメタン系など公知のものを添加しても良い。

【0037】本発明の水溶性懸濁液には、アクリル樹脂粉末、アクリル樹脂水溶液、アクリル樹脂コロイド分散液、アクリル樹脂エマルジョン、及び体質顔料をチキソトロピー性付与剤兼顔料分散剤として配合することができる。本発明の水溶性懸濁液を紙や木材等の親水性基材に塗布した場合の浸透補助剤として、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテルを少量配合してもよい。

【0038】＜水溶性懸濁液の製造方法＞本発明の水溶性懸濁液の製造方法に制限はないが、好ましい方法として、界面活性剤の存在下、水性溶液中に分散した有機ランタノイド錯体を力学的破砕により懸濁安定化せしめる方法（以下、破砕法と呼ぶ）が例示できる。かかる方法について以下に説明する。

【0039】前記の破砕法において、まず有機ランタノイド錯体を機械的にできるだけ細かく粉体としておく操作（以下、前粉砕と呼ぶ）を行うのが好ましい。これにより、後述する「力学的破砕」による微粒子化が容易となる。かかる前粉砕は、既存の任意の粉砕装置（例えば、「乳鉢とすりこぎ」の原理によるすりつぶし装置、回転釜やベルト等の運動体と該運動体とのあいだに間隙を形成する圧縮体とを有しかかる間隙でのせん断力を利用する装置、ボールミルの等の移動物体の運動エネルギーにより粉砕する装置、壁面への衝突の運動エネルギーにより粉砕する装置、等）で行って構わず、かかる前粉砕で得られる粉体の数平均粒径は、通常0.8〜1000μm、好ましくは0.8〜500μm、更に好ましくは0.8〜100μm、最も好ましくは0.8〜50μm

程度とする。

【0040】かかる前粉砕により得る有機ランタノイド錯体粉体を、次いで前記の水性溶液に分散した水性分散液（以下、分散液と呼ぶ）を得る。この時適当な界面活性剤を併用すると、後述する力学的破砕において懸濁安定化の点で好ましい結果を与える場合が多い。これは、通常親油性の有機ランタノイド錯体の粉体あるいは破砕微粒子の表面を界面活性剤の親油性基が被覆し、外側に向いた界面活性剤の親水性基が有機ランタノイド錯体の粉体あるいは破砕微粒子をミセル的に水性溶液中で安定化する効果によるものと推定される。ここで用いられる好適な界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等のカルボン酸塩等の陽イオン性界面活性剤、テトラエチルアンモニウム等の4級オニウム塩を結合した陰イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール類等の水溶性構造を結合した非イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子等が挙げられ、中でもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等のカルボン酸塩等の陽イオン性界面活性剤が好適である。

【0041】本発明の水溶性懸濁液を得るには、前記の分散液に対して任意の力学的破砕を行う処理を施す。本発明における「力学的破砕」とは、該分散液中に存在する有機ランタノイド錯体の粉体に対して衝突、せん断、圧縮あるいは膨張等任意の力学的衝撃力を加してこれを破砕することを意味する。かかる力学的衝撃力は、有機ランタノイド錯体の粉体どうし、該粉体と装置内壁の構造物との間、あるいは該粉体と水性分散液との間等、該粉体の間を任意の力学的相互作用により生じる。かかる力学的破砕の具体的方法としては、前記の分散液の硬度と強度に優れた任意の材料（例えば金属、半導体、セラミクス、ガラス、ダイヤモンド等）を内壁材質とする細管へ高圧注入する方法、前記の分散液を同様の硬度と強度に優れた任意の材料の表面に高速衝突させる方法、高圧の前記の分散液を急激に放圧させる方法等が例示され、これらのうち生産性や力学的破砕効果の点で好ましいのは、細管へ高圧注入する方法である。かかる細管への高圧注入における注入圧は、通常100〜5000kg/cm²、力学的破砕の効果と装置の耐圧性の点で好ましくは300〜4000kg/cm²、更に好ましくは500〜3000kg/cm²、最も好ましくは700〜2000kg/cm²程度の範囲とする。また、力学的破砕が起こる際の前記の分散液の温度はその時の圧力において水性溶液の沸騰が起きない温度に制御するのが好ましく、通常は20〜200℃、好ましくは20〜

150℃、更に好ましくは20～130℃、最も好ましくは20～120℃程度とする。かかる温度は、力学的破壊の起きる装置の面所分散液の実温測定、あるいは近傍の材質の温度測定により見積られる。

【0042】かかる例示の方法において、力学的破壊の効果を増大させる目的で、該分散液と接触する細管の内壁や表面に必要に応じて任意の立体構造物（例えば、楔形や直方体等任意形状の突起やくぼみ等の表面形状の変化、スリットや邪魔板、模様等）を設置して構わない。かかる力学的破壊を受けて生成する有機ランタノイド錯体の破壊微粒子は、例えば前記の界面活性剤のミセル形成と類似の効果等の任意の作用により、水性溶液中で懸濁安定化されることが望ましい。この時、例えば前記の界面活性剤の分子のような両親媒性分子、あるいはカルボニル基、水酸基、アミノ基等の極性基を有する極性分子を安定化分子として事前に該分散液に添加しておくことがしばしば良好な結果を与える。かかる安定化分子が好ましい懸濁安定化効果を示す限りにおいてその作用機構は任意であるが、例えば前記の界面活性剤におけるミセル形成と類似の機構、あるいは力学的破壊によるメカノケミカル反応によりかかる安定化分子と有機ランタノイド錯体の破壊微粒子表面との間の化学結合が新たに生成する機構、等が推測される。

【0043】＜用途＞本発明の水性懸濁液は、それが含有する有機ランタノイド錯体の破壊微粒子に抗体又は抗原と結合することにより、蛍光能を有する免疫分析試薬（蛍光免疫分析試薬）として使用可能である。本発明の蛍光免疫分析試薬に用いられる抗体としては、ウサギ、ヤギ等のポリクローナル抗体、マウスのモノクローナル抗体の1gG、IgM、またはこれらを酵素処理又は還元剤処理して得るF(ab')₂、Fab、Fab' 分画等が挙げられ、一方抗原としては、たんぱく質、ポリペプチド、ステロイド、多糖類、脂質、薬物、花粉など種々のものが挙げられる。かかる抗体又は抗原の結合方法としては、有機ランタノイド錯体の破壊微粒子表面にカルボキシル基、アミノ基、マレイミド基等の官能基を導入することにより、例えばかかるカルボキシル基に対して抗体又は抗原のアミノ基をカルボジイミド等の縮合剤を使用して結合する方法、重合体微粒子のアミノ基に対して抗体又は抗原の糖鎖を過ヨウ素酸を使用して結合する方法、重合体微粒子のアミノ基に対して抗体又は抗原のアミノ基をグルタルアルデヒドを使用して結合する方法、重合体微粒子のマレイミド基に対して抗体又は抗原のチオール基を反応させる方法等が挙げられ、その結合量としては、有機ランタノイド錯体1ミigram当たりの重量として、通常50ナノグラム～500マイクログラム、好ましくは100ナノグラム～400マイクログラム、更に好ましくは300ナノグラム～300マイクログラム、最も好ましくは500ナノグラム～200マイクログラム程度とする。

【0044】また、本発明の水性懸濁液は蛍光能を有するので、水やアルコール類等、対環境汚染性の少ない溶剤による蛍光塗料として使用される。

【0045】

【実施例】以下に、実施例により本発明の具体的な態様を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【測定装置と条件等】

(1) NMR：パリアン社製UNITY-300型NMR (¹H：300MHz) 及び日本電子社製JNM-EX270型FT-NMR (¹³C：67.8MHz) 溶媒：CDCl₃。

(2) FT-IR：日本分光工業社製FT/IR-8000型FT-IRを使用し、KBr法あるいは液膜法（食塩結晶上にサンプルの塩化メチレン溶液のキャストフィルムを作成）にて測定。

【0046】【合成例と実施例】

合成例1：デンドロンを配位子とする有機Tb^{III} 錯体の合成

前掲のM. Kawaら著の文献において、フオールポイント部分の原料である3, 5-ジヒドロキシ安息香酸の代わりに、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸（以下、34DHBEと略記）を用いて同様の合成を行い、第1世代のポリベンジルエーテルデンドリマーカルボキシ酸を合成した（[34G] COOHと略記）。即ち、34DHBE（1当量）、ベンジルプロピド（2.05当量）、1,8-クラウン-6-エーテル（0.2当量）、及び無水炭酸カリウム（直前に乳粉で粉砕、2.5当量）をアセトン中で加熱還流するカルテル化反応によりデンドロン骨格を構築し、次いで、該エチルエステル基を当量以上の水酸化カリウムを含むTHF/メタノール含水溶液中で加水分解し、更に塩酸で中和した後再結晶で精製する手順によった。この生成物は、FT-IRスペクトルにおいて1680cm⁻¹ 付近のカルボン酸のカルボニル基に帰属される吸収と、同じくカルボキシル基に帰属されるO-H伸縮振動を与え、またH-NMRスペクトルにて、末端フェニル基（10プロトン）、ベンジル基（2種、合計4プロトン）、及び分岐点であるベンゼン環（3プロトン）に帰属されるシグナルを与えたことからその構造を確認した。こうして得た[34G] COOH（3当量）を酢酸デトリウム（111）無水塩（1当量）と混合し、クロロベンゼン中で加熱還流、次いで溶媒とともに生成する酢酸を減圧留去して、[34G] COOHを相当するカルボキシレートとして配位子とする有機Tb^{III} 錯体（[34G]・Tbと略記）を調製した。この生成物は、FT-IRスペクトルにおいて1680cm⁻¹ 付近のカルボン酸のカルボニル基に帰属される吸収と、同じくカルボキシル基に帰属されるO-H伸縮振動を与えないことから、原料カル

ボン酸である[34G1]COOHが相当するカルボキシレートに変換されTb³⁺錯体を形成したものと考えられた。[34G1]、Tbは乳糖で細かく粉碎して、以下の実施例に用いた。

【0047】合成例2：ナフタレン誘導体を配位子とする有機Eu³⁺錯体の合成

前記のJ. Yuanら著の文献等で公知の方法によりEu(NTA)₃（構造は前記式10参照）を合成した。

即ち、4, 4', 4'-トリフルオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタンジオン(4, 27g; 3当量)をエタノール(38mL)、メタノール(18mL)、及び水(1mL)の混合溶媒に室温で溶解し、電動モーター動力の機械的攪拌翼により攪拌した。この黄色い溶液に28%アンモニア水(0.97g; 3当量)を加え、更に、別途調製した塩化ユウロピウム6水和物(1.96g; 1当量)を水(64mL)に溶解した水溶液を1時間かけて滴下し、粘度の高い析出物を得た。濃縮して得た残渣をアセトンに溶解し、不溶物を濾別して得たアセトン溶液を大量の氷水の中に激しい攪拌とともに投入した。得られた析出物を濾別して十分に水洗して、目的とするEu(NTA)₃を得た。

【0048】<水性懸濁液の調整>

実施例1

水(99.5g)にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以下SDSと略記、0.2g)を溶解し、ここに合成例1で得た有機Tb³⁺錯体[34G1]、Tbの粉砕粉末(数平均粒径は約5μm、0.3g)を加えて、室温で緩やかに攪拌した。攪拌を継続しながらSDS(0.3g)を更に加えて、次いで前記の[34G1]、Tbの粉砕粉末(0.2g)を更に加えた。この水性分散液をガラス瓶に密栓して、激しく振り混ぜた後、直ちに吉田機械興業(株)製ナノマイザーYSNM1500-5超微粒化卓上実験装置(力学的破砕を行うジェネレータの方式は「衝突型ジェネレーター」として;例えば特許第2788010号を参照)の原料液投入口に加え、

高压での衝突力による力学的破砕を行った。この時、水性分散液に印可した圧力130メガパスカルとし、該装置を1回通過させた。その結果、室温で静置しても少な

くとも45日間沈殿を生じない程度に該有機Tb³⁺錯体が懸濁安定化された水性懸濁液を得た。この水性懸濁液に懸濁安定化された該有機Tb³⁺錯体の破砕微粒子の数平均粒径は、約0.5μmであった。この水性懸濁液は、365nm波長の汎用水銀灯が発する紫外線を照射すると該Tb³⁺錯体特有の明るい緑色の蛍光を与えた。この蛍光のスペクトルを日立製作所社製F-3000型蛍光光度計により室温で光路長1cmの石英セルで測定したところ、542nm付近の主発光帯を始めとするTb³⁺陽イオンに固有のものであり、主発光帯の半幅幅が17nm程度である色純度の良いものであることが確認された。

【0049】実施例2

実施例1において、有機Tb³⁺錯体[34G1]、Tbの粉砕粉末の代わりに、合成例2で得たナフタレン誘導体を配位子とする有機Eu³⁺錯体Eu(NTA)₃の粉砕粉末(数平均粒径は約5μm)を用いた他は同様の操作を行うと、室温で静置しても沈殿を生じない程度に該有機Eu³⁺錯体が懸濁安定化された水性懸濁液を得る。この水性懸濁液は、365nm波長の汎用水銀灯が発する紫外線を照射すると該Eu³⁺錯体特有の明るい赤い蛍光を与え、この蛍光のスペクトルを実施例1同様に測定すると、612nm付近の主発光帯を始めとするEu³⁺陽イオンに固有のものであり、主発光帯の半幅幅が約10nmと狭い色純度の良いものであることが確認される。

【0050】

【発明の効果】本発明の水性懸濁液は、優れた蛍光能を有する有機ランタノイド錯体の微粒子を懸濁安定化したものであり、長期保存による蛍光体の沈殿が実質的に発生しないという特徴を有する。また該有機ランタノイド錯体の優れた輝度と色純度を保持し、対環境安全性に優れた水性溶媒(例えば水や含水エタノール等)を媒体としているため、蛍光染料や蛍光分析試薬として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】デンドリマーの世代とフォーカルポイントを表す模式図である。

【図1】

